

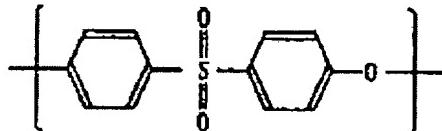
## PRODUCTION OF SULFONATED RESIN

**Patent number:** JP2208322  
**Publication date:** 1990-08-17  
**Inventor:** MIWA SATOSHI; FURUICHI MITSUHARU  
**Applicant:** KURITA WATER IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08G75/23; C08G75/00; (IPC1-7): C08G75/23  
- **european:**  
**Application number:** JP19890029241 19890208  
**Priority number(s):** JP19890029241 19890208

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2208322

**PURPOSE:** To obtain a sulfonated resin of a freely controllable ion exchange capacity by dissolving a polyaryl ether sulfone having specified repeating units in conc. sulfuric acid and sulfonating it by the addition of a sulfonating agent. **CONSTITUTION:** At least 40wt.% polyaryl ether sulfone having repeating units of the formula is dissolved in conc. sulfuric acid of a concentration >=90wt.% to obtain a solution of a viscosity <=400cp. To this solution is added 0.5-2.5mol of a sulfonating agent (e.g. chlorosulfonic acid) per mol of the repeating units of the polyaryl ether sulfone, and the mixture is sulfonated at 10-60 deg.C with agitation for at most 15hr and then added dropwise to chilled water at 10 deg.C or below to deposit the sulfonated resin. This sulfonated resin is filtered and washed with deionized water while being finely divided to a particle diameter <=1mm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-208322

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 75/23

識別記号

NTV

庁内整理番号

8830-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)8月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 スルホン化樹脂の製造方法

⑯ 特願 平1-29241

⑰ 出願 平1(1989)2月8日

⑱ 発明者 三輪 聰志 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

⑲ 発明者 古市 光春 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

⑳ 出願人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

㉑ 代理人 弁理士 重野 剛

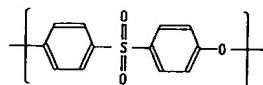
明細書

1. 発明の名称

スルホン化樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記構造式で示される繰り返し単位を有するポリアリールエーテルスルホンを濃硫酸に溶解した後、スルホン化剤を加えてスルホン化することを特徴とするスルホン化樹脂の製造方法。



3. 発明の詳細な説明

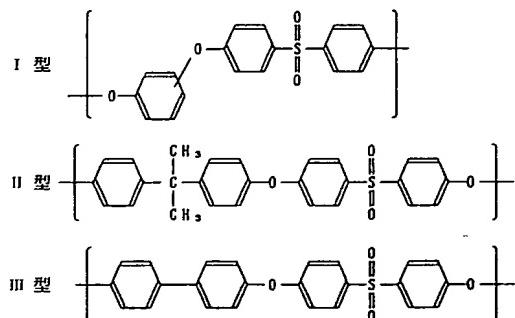
[産業上の利用分野]

本発明はスルホン化樹脂の製造方法に係り、特に、特定の繰り返し単位を有するポリアリールエーテルスルホンをスルホン化することにより化学的、物理的特性に優れたスルホン化樹脂を高い生産性にて製造する方法に関する。

[従来の技術]

従来、下記Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型の繰り返し単位を

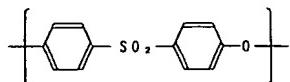
有するポリスルホンをスルホン化して、スルホン化樹脂を製造する方法については、多くの提案がなされている。例えば、下記Ⅰ型のポリスルホンについては特公昭62-89730号に、また、Ⅱ型のポリスルホンについては特開昭60-206416号にその方法が開示されている。



従来のスルホン化方法は、上記Ⅰ～Ⅲ型の繰り返し単位を有するポリスルホンを、1,2-ジクロロエタンやクロロホルムのような溶媒に溶解し、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、無水硫酸、濃硫酸などを加え、スルホン化するもので

あった。

一方、

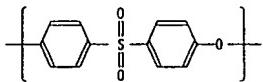


を繰り返し単位とするポリアリールエーテルスルホンは、市販品「Victrex」として提供されているが、上記Ⅰ型～Ⅲ型のポリアリールエーテルスルホンに比べて、化学的安定性や物理的強度、耐熱性において優れた特性を有するものである。

従って、このようなポリアリールエーテルスルホンに、適度のスルホン基を導入することができれば、従来品にも増して良好な性質を有するスルホン化ポリスルホン樹脂が得られることになる。

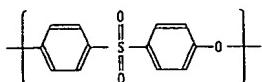
[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、繰り返し単位が



3

記構造式



で示される繰り返し単位を有するポリアリールエーテルスルホン（以下、「PES」と略記することがある。）を濃硫酸に溶解した後、スルホン化剤を加えてスルホン化することを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のスルホン化樹脂の製造方法において、原料として用いられるPESの分子量等には特に制限はなく、上記繰り返し単位の他、他の繰り返し単位や置換基を有するものであっても良い。具体的には、市販品として提供されるVictrex（商品名）3600P, 4100P, 5200P等を用いることができる。

このような原料PESは、まず濃硫酸に加えて十分に搅拌し、均一に溶解させる。用いる濃硫酸は濃度90重量%以上、一般には98重量%の高

のポリアリールエーテルスルホンを、前述のⅠ～Ⅲ型のポリスルホンのスルホン化方法と同様にしてスルホン化を試みた場合、まず、1, 2-ジクロロエタンやクロロホルム等に溶解せず、懸濁するだけであることから、この懸濁液にスルホン化剤を加えることにより、スルホン化が可能であるとしても、そのスルホン化反応は相当に不均一なものとなる恐れがある。もとより、このポリアリールエーテルスルホンは、従来のⅠ～Ⅲ型のポリスルホンのスルホン化方法ではスルホン化することができないことが、本発明者らの実験により確認された。

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、上記特定の繰り返し単位を有するポリアリールエーテルスルホンを効率的にしかも所望の割合にてスルホン化して、高い生産性にて、各種特性に優れたスルホン化樹脂を製造する方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明のポリスルホン化樹脂の製造方法は、下

4

濃度硫酸が好ましい。

濃硫酸中へのPESの溶解量は、PESが十分に溶解して溶液状態を保てる量であれば良く、どのようなPES濃度であってもスルホン化を行なうことができる。

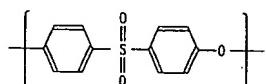
しかしながら、スルホン化反応を均一に生起させるためには、PES-濃硫酸溶液の粘度が、後工程でスルホン化剤を加えた際に、速やかに均一搅拌できる程度であることが好ましく、そのためには、PES-濃硫酸溶液のPES濃度が40重量%以下、特に20重量%以下、溶液粘度は400c.p.以下であることが好ましい。PES濃度が40重量%を超えると、溶液が粘稠になり、スルホン化反応が不均一なものとなるおそれがある。

具体的には、PES700gを濃硫酸（9.7重量%）3.5L（6440g）に加えると、約6時間で溶解させることができるが、この場合得られる溶液のPES濃度は9.8重量%である。

次いで、得られたPES-濃硫酸溶液に、スル

ホン化剤を添加し、その後所定の温度で所定時間攪拌することにより反応を起こさせる。用いるスルホン化剤としては、スルホン基を導入できるものであれば良く、特に制限はないが、クロロスルホン酸又は無水硫酸を用いるのが有利である。スルホン化剤の添加量は、多い程PESのスルホン化の程度が高く、即ち、得られるスルホン化樹脂のイオン交換能が大きくなり、逆に少ないと、スルホン化の程度は低くなる。

本発明において、スルホン化剤の添加割合には特に制限はないが、PESの繰り返し単位



の1モルに対するスルホン化剤の添加割合が0.5~2.5モルとなるようにするのが好ましい。このスルホン化剤の添加割合が0.5モル未満ではスルホン化反応が進行し難く、また2.5モルを超えるとスルホン化率が高くなり過ぎ、生成したスルホン化樹脂が水に分散ないし溶解

するようになり、生成物の精製・回収が困難となる。

反応温度及び反応時間もまたスルホン化の程度に影響を与えるものであって、反応温度が高い程、また、反応時間が長い程、スルホン化の程度は高くなる。

本発明の方法において、反応温度が10℃未満ではスルホン化反応が進行し難く、60℃を超えると原料PESが劣化する恐れがある。また、反応時間が3時間までは比較的高い反応速度で反応が進行するが、3時間を超えると反応速度は急激に低下し、15時間以上反応を続けても反応は進行しなくなる。従って、本発明においては、反応温度は10~60℃、反応時間の上限は3~15時間とするのが好ましい。

反応終了後は、反応液を冷水にゆっくりと滴下して生成物を沈殿させる。

用いる冷水の温度は、反応温度以下であれば良いが、望ましくは10℃以下とする。即ち、10℃以下であればスルホン化反応を温度条件に

より減速ないし停止させることができ、この間にスルホン化剤が水と反応分解し、スルホン化反応が完全に停止される。冷水の量は、反応液中の生成物が速やかに凝固し、かつ、酸と水の希釈によって、冷水の温度が急激に上らない程度であれば良い。滴下速度は、例えば、硫酸を水で希釈してゆくときの要領で良い。

このようにして反応液を冷水に滴下することにより、生成物であるスルホン化樹脂が、通常の場合、白色の沈殿物として析出する。

得られた沈殿物は常法に従って濾別し、ワーリングブレンダー等で細かく碎きながら純水で洗浄する。ここで生成物を粉碎するのは、生成物の粒径をそろえるためと、洗浄を容易にするためである。粉碎の程度は特に規定されないが、通常の場合粒径1mm程度の粉粒体とするのが、洗浄の容易さ及び取り扱い性の面で好ましい。

このようにして得られるスルホン化樹脂のスルホン化の程度はIR分析又はイオン交換能の測定により、容易に知ることができる。

#### [作用]

濃硫酸中に溶解させたPESにスルホン化剤を添加して反応させることにより、PESをスルホン化することができる。しかし、このスルホン化剤の添加割合、反応温度、反応時間を適宜選定することにより、得られるスルホン化樹脂のスルホン化の程度、即ちイオン交換能を容易に所望の値に制御することができる。

#### [実施例]

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

##### 実施例1

PESとしてVictrex 3600P（以下、「Victrex PES」と略記する。）を用い、その20gを濃硫酸（98重量%）110mlに加えて8時間攪拌し、粘稠な溶液（粘度400c.p.以下）を得た。この溶液にクロロスルホン酸（96重量%）6mlを加え、25℃で12時間攪拌し続けた。次に、この溶液を超純水中に滴下したところ、白色沈殿物が析出

した。この白色沈殿物を濾別し、ワーリングブレンダーを用いて細かく碎きながら、硫酸又は塩酸が検出されなくなるまで超純水で洗浄した。得られた生成物をオープン中にて約80°Cで一晩乾燥した。

生成物はFT-IRによる分析の結果、スルホン基が導入されたPESであることが確認された。このもののイオン交換容量を測定したところ0.2 meq/gであった。

#### 実施例2

反応を35°Cで行なったこと以外は実施例1と同様にして生成物を得た。

生成物はFT-IRによる分析の結果、スルホン基が導入されたPESであることが確認された。このもののイオン交換容量を測定したところ、0.5 meq/gであった。

#### 実施例3

Victrex PES 20gを濃硫酸(98重量%)110mlに加えて8時間攪拌し、粘稠な溶液(粘度400c.p.以下)を得た。

1 1

果を第1図に示した。

第1図より、反応時間を変えることにより、スルホン化の程度を変えることができ、反応時間が長い程スルホン化率が高いことが明らかである。

#### 実施例7, 8

Victrex PESの繰り返し単位1モルに対するクロロスルホン酸の添加量を変えて、反応温度20°C(実施例7)又は40°C(実施例8)にて、15時間反応を行なったこと以外は実施例1と同様にして生成物を得た。

得られた生成物のイオン交換容量を測定し、結果を第1図に示した。

第1図より、反応温度が高い程スルホン化率が高く、また、スルホン化剤の使用割合が多い程スルホン化率が高くなることが明らかである。

#### 比較例1

Victrex PES 700gを1.2-ジクロロエタン6440gに溶解し、常温でクロロスルホン酸を209ml加えた。この溶液を攪拌

この溶液に無水硫酸(γ型、99.4重量%)6.7mlを加え、40°Cで15時間攪拌し続けた。次に、この溶液を超純水中に滴下したところ、白色沈殿物が析出した。この白色沈殿物を濾別し、ワーリングブレンダーを用いて細かく碎きながら、硫酸、塩酸が検出されなくなるまで超純水で洗浄した。得られた生成物をオープン中にて80°Cで一晩乾燥した。

生成物はFT-IRによる分析の結果、スルホン基が導入されたPESであることが確認された。そのイオン交換容量は0.35 meq/gであることがわかった。

#### 実施例4~6

Victrex PESの繰り返し単位1モルに対してクロロスルホン酸の添加量を1モルとし、反応温度20°Cにて、反応時間を1時間(実施例4)、2時間(実施例5)又は3時間(実施例6)として反応を行なったこと以外は実施例1と同様にして生成物を得た。

得られた生成物のイオン交換容量を測定し、結

1 2

し、反応させながら、経時的に、1, 3, 6, 15, 25, 48時間後にサンプルを採取した。各サンプルを洗浄後、そのイオン交換容量を計測したが、いずれのサンプルにも原料PESと同様にイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基が導入されていないことが確認された。

#### 比較例2

Victrex PES 700gをN-メチル-2-ピロリドン6440gに溶解し、40°Cに加温し、クロロスルホン酸を209ml加えた。この溶液を攪拌し、反応させながら経時的に1, 3, 24, 48時間後にサンプルを採取した。各サンプルを洗浄後、そのイオン交換容量を測定したが、いずれのサンプルにもイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基は導入されていないことが確認された。

#### 比較例3

Victrex PES 700gをクロロホルムに分散させ、常温でクロロスルホン酸209

$\text{ml}$  を加えた。この溶液を搅拌し、反応させながら、経時的に、1, 3, 10, 24 時間後にサンプルを探った。各サンプルを洗净後、そのイオン交換容量を測定したが、いずれのサンプルにもイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基は導入されていないことが確認された。

## 比較例 4

Victrex PES 700 g をジメチルアセトアミド 6440 g に溶解し、0℃で冷却し、クロロスルホン酸を 209 ml 加えた。この溶液を搅拌し反応させながら、経時的に 1, 3, 10, 24 時間後にサンプルを探った。各サンプルを洗净後、そのイオン交換容量を測定したが、いずれのサンプルにもイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基は導入されていないことが判明した。

## 比較例 5

Victrex PES 700 g を濃硫酸 6440 g に溶解し、常温で搅拌し、反応させな

がら、経時的に、1, 3, 10, 24 時間後にサンプルを探った。各サンプルを洗净後、イオン交換容量を測定したが、いずれのサンプルにもイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基は導入されていないことが判明した。

## 比較例 6

Victrex PES 700 g を濃硫酸 6440 g に溶解し、40℃で搅拌し、反応させながら経時的に 1, 3, 10, 24 時間後にサンプルを探った。各サンプルを洗净後、イオン交換容量を測定したが、いずれのサンプルにもイオン交換能はなかった。また、FT-IRによる分析からもスルホン基は導入されていないことが判明した。

## [発明の効果]

以上詳述した通り、本発明のスルホン化樹脂の製造方法によれば、従来の方法ではスルホン化することができなかつた、特定の繰り返し単位を有するポリアリールエーテルスルホンを容易かつ効

## 15

率的にスルホン化することができ、イオン交換能を有する高特性スルホン化樹脂を高い生産性にて製造することができる。

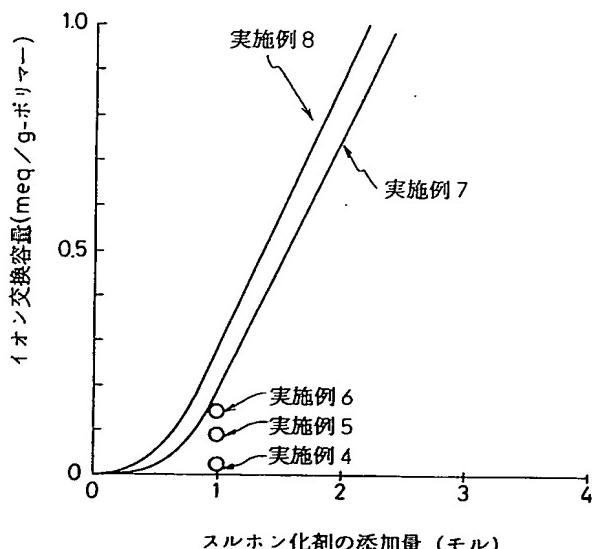
しかも、その製造にあたり、反応温度、反応時間やスルホン化剤の使用割合等を適宜選定することにより、得られるスルホン化樹脂のスルホン化の程度、即ちイオン交換能を任意に制御することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例4～8の結果を示すグラフである。

## 16

## 第1図



代理人 弁理士 重野剛